

L4 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 1997:315183 CAPLUS
 DN 126:294242
 ED Entered STN: 16 May 1997
 TI Resin hardeners containing dihydrazides and curable resin compositions containing them
 IN Kanya, Kazusaki; Kitajima, Takashi; Hayashi, Hiroyasu; Maekawa, Tsukasa
 PA Otsuka Kagaku KK, Japan; Otsuka Chemical Holdings Co., Ltd.
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08K005-25
 ICS C08G059-40; C08L029-04; C08L033-06; C08L061-20; C08L101-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 42

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09067466	A2	19970311	JP 1995-226485	19950904 <--
	JP 3491111	B2	20040126		
PRAI	JP 1995-226485		19950904		
OS	MARPAT 126:294242				
AB	The resin hardeners contain ≥ 1 dihydrazides R2C:NNHCOXCONHN:CR2 (R = H, halo, C1-4 alkyl, C1-4 alkoxy, aryl; R may differ; CR2 may form a cycloalkyl ring; X = alkylene, oxo, arylene) as active ingredients. The resin compns., especially for adhesives and coatings, containing the hardeners have				
	a long pot life. Me2CO was treated with adipic acid dihydrazide under heat to give Me2C:NNHCO(CH2)4CONHN:CMe2 (I). Epo Tohto YD 128 (epoxy resin) (100 parts) was mixed with 10 parts I and heated at 120° to show gelling time of 50 min. The cured product showed good transparency and flexibility.				
ST	dihydrazide hardener epoxy resin pot life; adhesive coating epoxy resin hardener dihydrazide				
IT	Hydrazides RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (dihydrazides; preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)				
IT	Adhesives Coating materials Crosslinking agents (preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)				
IT	Epoxy resins, uses RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)				
IT	19411-36-0P 35532-27-5P RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)				
IT	9002-89-5D, Poly(vinyl alcohol), saponified, acetoacetylated 25068-38-6, Epo Tohto YD 128 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)				
IT	67-64-1, Acetone, reactions 497-18-7, Carbohydrazide 1071-93-8, Adipic				

acid dihydrazide

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(preparation of dihydrazides as hardeners for curable resin compns. with long pot life)

RN 19411-36-0P
RN 35532-27-5P
RN 9002-89-5D
RN 25068-38-6
RN 67-64-1
RN 497-18-7
RN 1071-93-8

L4 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1997-221851 [20] WPIX

DNC C1997-071197

TI Resin curatives for coatings and sealing materials - containing di hydrazide derivatives added to synthetic resin to be cured.

DC A14 A21 A60 E19 F06 G02 G03 L02

PA (SAKB) OTSUKA KAGAKU YAKUHHIN KK

CYC 1

PI JP 09067466 A 19970311 (199720)* 7 C08K005-25 <--

JP 3491111 B2 20040126 (200410) 6 C08K005-25

ADT JP 09067466 A JP 1995-226485 19950904; JP 3491111 B2 JP 1995-226485 19950904

FDT JP 3491111 B2 Previous Publ. JP 09067466

PRAI JP 1995-226485 19950904

IC ICM C08K005-25

ICS C07C243-28; C08G059-40; C08L029-04; C08L033-00; C08L033-06; C08L061-20; C08L063-00; C08L101-00

AB JP 09067466 A UPAB: 19970723

Resin curatives contain at least one of the dihydrazide derivs. of formula (A) as effective component:

(R)2C=N-NH-CO-X-CO-NH-N=C(R)2 (A)

where R = H, halogen, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy or aryl with 2 R's bonding to the same carbon atom opt. fusing with each other to form a cycloalkyl ring together with the carbon atom and 4 R's = not H's at a time; and X = alkylene, oxo or arylene. Also claimed are curable resin compns. containing a synthetic resin, especially acrylic or epoxy resin or polyvinyl alcohol and the resin curatives.

USE - The curable resin compns. are used in coatings, adhesive, lining and sealing materials for synthetic resins, metals, wood and ceramics and for fibre treatments.

ADVANTAGE - The resin curatives have excellent curing properties and a long pot life and coatings and adhesives using the resin curatives do not clog in the filling nozzles and do not cure before filling.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A08-C09; A08-D04; E10-A19B; F03-E01; F05-B; G02-A02B; L02-J02

L4 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

AN 1997-067466 JAPIO

TI RESIN CURING AGENT AND CURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

IN KAMIYA KAZUSAKI; KITAJIMA TAKASHI; HAYASHI HIROYASU; MAEKAWA TSUKASA

PA OTSUKA CHEM CO LTD

PI JP 09067466 A 19970311 Heisei

AI JP 1995-226485 (JP07226485 Heisei) 19950904

PRAI JP 1995-226485 19950904

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1997

IC ICM C08K005-25

ICS C08G059-40; C08L029-04; C08L033-06; C08L061-20; C08L101-00

AB PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new resin curing agent comprising a specific dihydrazide derivative as an active ingredient, having preferable curing characteristics, a long pot life, not causing inconvenience such as

clogging of a packing nozzle and completion of curing before packing.
SOLUTION: This curing agent for a resin comprises at least one selected from dihydrazide derivatives of formula I (four Rs are each H, a halogen, a 1-4C alkyl, an alkoxy, an aryl, etc.; X is an alkylene, oxo or an arylene) (e.g. adipic acid dihydrazide diacetonezone, etc.) as an active ingredient. The derivative is obtained by reacting a dihydrazide of formula II (e.g. carbohydrazide, etc.) with a ketone of the formula $(R<SB>2</SB>)CO$ (e.g. acetone, etc.) and an aldehyde of the formula $(R)<SB>2</SB>CHO$ (e.g. propionaldehyde, etc.) in a solvent-free state or in a solvent such as hexane, etc., at a room temperature to 80°C for 0.1-2 hours.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

=>

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-67466

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 K 5/25	KBC		C 0 8 K 5/25	KBC
C 0 8 G 59/40	NHX		C 0 8 G 59/40	NHX
C 0 8 L 29/04	LGQ		C 0 8 L 29/04	LGQ
33/06	LHX		33/06	LHX
61/20	LNH		61/20	LNH

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-226485

(22)出願日 平成7年(1995)9月4日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 神谷 一先

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72)発明者 北島 孝志

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72)発明者 林 宏康

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

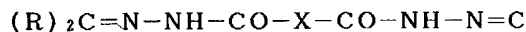
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂硬化剤及びこれを含む硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、好ましい硬化特性を有し、しかもポットライフが長く、従って接着剤や塗料等の製造工程で、充填ノズルが目詰まりしたり、充填前に硬化が終了するといったの不都合を生じない樹脂硬化剤を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の樹脂硬化剤は、一般式

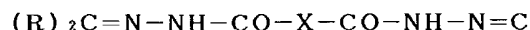


〔式中、4つのRは同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアリール基を示す。また同一の炭素原子に置換する2つのRは互いに結合して該炭素原子と共にシクロアルキル環を形成してもよい。但し、4つのRは同時に水素原子であってはならない。Xはアルキレン基、オキシ基又はアリーレン基を示す。〕で表されるジヒドロジド誘導体から選ばれる少なくとも1種を有効成分とするものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



〔式中、4つのRは同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアリール基を示す。また同一の炭素原子に置換する2つのRは互いに結合して該炭素原子と共にシクロアルキル環を形成してもよい。但し、4つのRは同時に水素原子であってはならない。Xはアルキレン基、オキソ基又はアリーレン基を示す。〕で表されるジヒドラジド誘導体から選ばれる少なくとも1種を有効成分とする樹脂硬化剤。

【請求項2】 請求項1の樹脂硬化剤及び合成樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 合成樹脂がアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びポリビニルアルコール類から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂硬化剤及びこれを含む硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】従来から、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール類等の硬化性樹脂は、極めて良好な接着力を示し、しかもその硬化物が顕著に優れた透明度、耐候性等を有していることから、接着剤、塗料等の主原料として広く使用されている。そして、これらの硬化性樹脂を硬化させるために、樹脂硬化剤が併用されている。樹脂硬化剤としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド等の2塩基酸ジヒドラジド、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水クロレンジック酸、ドデセニル無水コハク酸等の酸無水物、ジエチレントリアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン化合物、ジシアングリアミド等の公知のものが使用されている。而してこれらの中でも、2塩基酸ジヒドラジドは柔軟性に富み、割れが生じ難い硬化物を与えることから、その使用割合が増加しつつある。また、最近の環境保護に対する要請が高まり、接着剤や塗料の溶媒も従来の有機溶媒から水への代替が進む中、2塩基酸ジヒドラジドが水中においても優れた硬化特性を示すことも、その使用が増加している大きな理由の1つとなっている。

【0003】しかしながら、2塩基酸ジヒドラジドはポットライフが比較的短く、通常10～20分程度で硬化が終了するという性質を有しており、この性質は例えば

2

接着剤の製造工程において大きな問題を惹起する。即ち、接着剤は主原料である硬化性樹脂と2塩基酸ジヒドラジドとを混合し、得られる混合物を種々の形状の容器に充填することにより製品化されるが、一般に混合から充填までに20分以上の時間を要する場合が多い。従って、硬化性樹脂と2塩基酸ジヒドラジドとの混合物は充填が始まる前に硬化し始め、充填用ノズルに目詰まりが起こったり、充填前に大部分硬化が終了するといった不都合が生じる。

10 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な樹脂硬化剤を得ることに成功し、ここに本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、一般式



〔式中、4つのRは同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアリール基を示す。また同一の炭素原子に置換する2つのRは互いに結合して該炭素原子と共にシクロアルキル環を形成してもよい。但し、4つのRは同時に水素原子であってはならない。Xはアルキレン基、オキソ基又はアリーレン基を示す。〕で表されるジヒドラジド誘導体から選ばれる少なくとも1種を有効成分とする樹脂硬化剤及びこれを含む硬化性樹脂組成物に係る。

【0006】上記一般式(1)で表される本発明の樹脂硬化剤は、2塩基酸ジヒドラジドと同様の好ましい硬化特性を有し、しかも2塩基酸ジヒドラジドよりもポットライフが長く、従って接着剤や塗料等の製造工程で、充填ノズルが目詰まりしたり、充填前に硬化が終了するといったの不都合を生じない。

【0007】

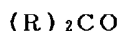
【発明の実施の態様】上記一般式(1)において、Rで示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等を挙げることができる。炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を挙げることができ、これらの中でもメチル基、エチル基等が好ましい。炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基を挙げることができ、これらの中でもメトキシ基、エトキシ基等が好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基が好ましい。尚、アリール基の芳香環上にはアルキル基、水酸基、カルボ

50

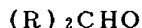
3

キシ基、ハロゲン原子等が置換していてもよい。二つのRが互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成するシクロアルキル環としては、例えば、シクロプロピル環、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環等の炭素数3～6のシクロアルキル環を挙げることができる。

【0008】また、上記一般式(1)において、Xで示されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシル基、n-ヘプタチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ウンデシレン基等の炭素数1～12の直鎖状アルキレン基を挙げることができる。アルキレン基の置換基としては、例えば、水酸基等を挙げることができる。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ピフェニレン*



〔式中Rは上記に同じ。〕で表されるケトン(以下「ケ※



〔式中Rは上記に同じ。〕で表されるアルデヒド(以下「アルデヒド(4)」という)から選ばれる少なくとも1種とを、無溶媒下又は溶媒中にて反応させることにより製造できる。

【0011】ここで主原料として使用されるジヒドラジド(2)は公知のものであり、例えば、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド等を挙げることができる。

【0012】ケトン(3)としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等を挙げることができる。

【0013】アルデヒド(4)としては、例えば、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等を挙げることができる。

【0014】反応を溶媒中で行う場合、溶媒としては反応に不活性なものであれば特に制限されないが、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、塩化エチレン、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル等を挙げることができる。

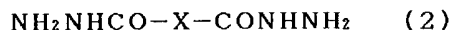
【0015】ジヒドラジド(2)と、ケトン(3)及びアルデヒド(4)から選ばれる少なくとも1種との使用割合は特に制限されず、反応条件等に応じて広い範囲が★50

4

*基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等を挙げることができ、これらの中でもフェニレン基、ナフチレン基等が好ましい。アリーレン基の置換基としては、上記アリーレン基の置換基と同様のものを挙げることができる。

【0009】上記一般式(1)で表されるジヒドラジド誘導体の中でも、4つのRが同一又は異なって炭素数1～4のアルキル基であるジヒドラジド誘導体が本発明の樹脂硬化剤として特に好ましく使用され得る。

10 【0010】上記一般式(1)で表されるジヒドラジド誘導体は新規化合物であり、例えば、一般式



〔式中Xは上記に同じ。〕で表されるジヒドラジド(以下「ジヒドラジド(2)」という)と、一般式

(3)

※トン(3)」という)及び一般式

(4)

★ら適宜選択できるが、通常前者1モルに対して後者を

20 1. 5～200モル程度、好ましくは2～20モル程度使用すればよい。また、溶媒を使用する場合、その使用量も特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、通常ジヒドラジド(2)1モルに対して1. 5～200モル程度、好ましくは2～20モル程度使用すればよい。

【0016】ジヒドラジド(2)と、ケトン(3)及びアルデヒド(4)から選ばれる少なくとも1種との反応は、必要に応じて攪拌しながら、通常室温～150℃程度、好ましくは室温～80℃程度の温度下に行われ、通常0. 1～10時間程度、好ましくは0. 1～2時間程度で終了する。本反応は、好ましくは還流下に行われる。

【0017】この様にして得られる本発明のジヒドラジド誘導体を含む反応混合物は、そのまま樹脂硬化剤として使用できる。或いは反応混合物から本発明のジヒドラジド誘導体を公知の方法に従って単離精製して用いることもできる。

【0018】上記一般式(1)で表される本発明ジヒドラジド誘導体の具体例としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン、カルボヒドラジドジアセトンゾン、グルタル酸ジヒドラジドアセトンゾン、ドデカン二酸ジヒドラジドアセトンゾン、アジピン酸ジヒドラジドメチルエチルケトンゾン、アジピン酸ジヒドラジドメチルイソブチルケトンゾン等を挙げることができる。これらの中でも、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン、カルボヒドラジドジアセトンゾン、グルタル酸ジヒドラジドアセトンゾン、ドデカン二酸ジヒドラジドアセトンゾン等を好ましく使用できる。

【0019】次に本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。該組成物は、上記一般式(1)で表されるジヒドラジド誘導体と合成樹脂とを主成分とする。

5

【0020】合成樹脂としては硬化性のものであれば特に制限はないが、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール類、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等を挙げることができ、これらの中でもアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール類等を好ましく使用できる。合成樹脂は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0021】アクリル樹脂としては公知のものでよく、具体的には、例えば、下記の実官能性モノマー、一官能性モノマー及び多官能性モノマーから選ばれた少なくとも1種のアクリル系モノマーを含むものを挙げることができる。非官能性モノマーの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ラウリルトリデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸セチルステアリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等を挙げることができる。一官能性モノマーの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等を挙げることができる。多官能性モノマーの具体例としては、例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレン、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸デカエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブチレン、(メタ)アクリル酸アリル、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ)アクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等を挙げることができる。これらのアクリル系モノマーは、1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。また市販のアクリル樹脂も使用できる。更に本発明のアクリル樹脂には、例えば、上記アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーの1種又は2種以上が含まれていてもよい。アクリル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては公知のものが使用でき、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン等のビニル系モノマー、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、アク

6

リロイメホルリン、アクリログアナミン等を挙げることができる。

【0022】ポリビニルアルコール類としても特に制限はないが、アセトアセチル化ポリビニルアルコール等を好ましく使用できる。市販のポリビニルアルコールも使用できる。

【0023】エポキシ樹脂としても特に制限されず、公知のものを使用でき、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。また、市販のエポキシ樹脂も使用できる。エポキシ樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0024】本発明の硬化性樹脂組成物において、硬化性樹脂に対する上記一般式(1)の樹脂硬化剤の使用量は特に制限されず、使用する硬化性樹脂や樹脂硬化剤の種類、得られる組成物の用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、0.1~20重量部程度、好ましくは1~10重量部程度とするのがよい。

【0025】本発明の硬化性樹脂組成物には、上記一般式(1)の本発明樹脂硬化剤の効果を損なわない範囲で、各種の硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤としては、例えば、モノヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、酸無水物、第3級アミン化合物、カルボン酸、ジシアンジアミド化合物等を挙げることができる。

【0026】モノヒドラジド化合物は、硬化性樹脂の硬化剤や硬化促進剤として用いられていない化合物である。モノヒドラジド化合物としては、分子中に1個のヒドラジド基を有する化合物であれば特に制限はないが、例えば、一般式



[式中、 R^1 は水素原子、アルキル基又は置換基を有することのあるアリール基を示す。]で表されるモノヒドラジド化合物を挙げることができる。一般式(5)のモノヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等を挙げることができ、これらの中でも、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド等を特に好ましく使用できる。モノヒドラジド化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0027】イミダゾール化合物としては特に制限はなく公知のものを使用でき、具体的には、例えば、2-メ

7

チルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等を挙げることができる。イミダゾール化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0028】酸無水物としては特に制限はなく公知のものを使用でき、具体的には、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水シクロペンタンテトラカルボン酸、無水メチルナジック酸等を挙げることができる。酸無水物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0029】第3級アミン化合物としては特に制限はなく公知のものを使用でき、例えば、ジエチレントリアミン、ベンジルメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1(DBU)、テトラメチルグアニジン等を挙げることができる。第3級アミン化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0030】カルボン酸には、公知のモノカルボン酸及び多価カルボン酸が包含される。モノカルボン酸としては、例えば、ラウリル酸、サリチル酸、プロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等を挙げることができる。多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、ジグリコール酸、酒石酸、リンゴ酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸等を挙げることができる。カルボン酸は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0031】ジシアンジアミド化合物としては特に制限はなく公知のものを使用でき、具体的には、例えば、ジシアンジアミド、o-トリルビグアニド、フェニルビグアニド、 α -ベンジルビグアニド、 α -2, 5-ジメチルビグアニド、フェニルビグアニドオキサレート等を挙げることができる。ジシアンジアミド化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。

【0032】これらの硬化促進剤の中でも、モノヒドラジド化合物、イミダゾール化合物等が好ましい。

【0033】上記硬化促進剤の使用量は特に制限され

8

ず、用いる硬化性樹脂の種類、得られる硬化性樹脂組成物の用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常上記一般式(1)で表される本発明の樹脂用硬化剤100重量部に対して0.01~50重量部程度、好ましくは0.1~10重量部程度、より好ましくは0.1~1重量部程度とすればよい。

【0034】本発明の硬化性樹脂組成物には、上記硬化促進剤の他に、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、二酸化チタン等の無機充填材、ガラス繊維、炭素繊維、岩綿繊維等の強化用無機繊維、チタン酸カリウムウィスカー、炭化珪素ウィスカー、珪酸亜鉛ウィスカー、ホウ酸マグネシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、珪酸カルシウムウィスカー等の強化用無機ウィスカー等が含まれていてもよい。

【0035】更に本発明の硬化性樹脂組成物には、例えば、レオロジー調整剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、はじき防止剤、消泡剤、斃消し剤、静電気防止剤、皮張防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色防止剤、防腐剤、防虫剤、防カビ剤、殺菌剤等の公知の添加剤が含まれていてもよい。

【0036】本発明の硬化性組成物、上記各成分を通常の方法に従って混合することにより製造できる。更に必要に応じて適当な溶媒を加えることもできる。溶媒としては水が好ましいが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジブチルセロソルブ等のセロソルブ類等の有機溶媒を用いることもできる。有機溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物を溶媒に溶解又は分散させる場合、その濃度は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、該組成物を各種基材へ適用する際の作業性等を考慮すると、通常1~50重量%程度、好ましくは5~30重量%程度とすればよい。

【0037】本発明の硬化性樹脂組成物は、通常室温~100℃程度、好ましくは室温~50℃程度の温度下で、通常0.1~10時間程度、好ましくは0.5~5時間程度で硬化する。

【0038】本発明の組成物は、塗料、接着剤、ライニング材、シール材、繊維加工剤等として好適に使用できる。この際の適用方法としては、例えば、刷毛塗り、ロールコーター、ブレードコーター、バーコーター等による塗布、浸漬、噴霧塗装等の公知の方法を挙げることができる。本発明組成物を適用し得る基材としては特に制限されず、例えば、合成樹脂、金属、木材、セラミックス等を挙げることができる。

【0039】

【実施例】以下に合成例、実施例及び比較例を挙げ、本

発明を具体的に説明する。

【0040】合成例1

冷却器及び攪拌機を取り付けたガラス製1000mlの四つ口フラスコに、アセトン333g(5.74モル)を入れ、続いてアジピン酸ジヒドラジド100g(0.574モル)を加え、加熱下に10時間還流した。その後、10℃まで冷却し、濾過、乾燥後、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾンの白色結晶138.5gを得た。収率95%。

【0041】融点 178~180℃

マスペクトル EI-DI m/z: 2.54 (M⁺)

¹H-NMR (DMSO-D₆) δ ppm: 1.50 (m, 4H)、1.80 (s, 6H)、1.87 (s, 6H)、2.17 (m, 4H)、9.88 (brs, 2H)。

【0042】合成例2

アジピン酸ジヒドラジドに代えてカルボヒドラジド51.7g(0.574モル)を用いる以外は、合成例1と同様に操作し、カルボヒドラジドジアセトンゾンの淡*20

*黄色結晶68.3gを得た。収率70%。

【0043】融点 233℃

マスペクトル EI-DI m/z: 170 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.87 (s, 12H)。

【0044】実施例1~2

エポキシ樹脂(商品名:エポトートYD128、東都化成(株)製)100重量部に、表1に記載の硬化剤10重量部を配合し、120℃に加熱してゲルタイムを測定した。結果を表1に示す。

【0045】比較例1~2

硬化剤をアジピン酸ジヒドラジド又はカルボヒドラジドとする以外は、実施例1~2と同様に操作してゲルタイムを測定した。結果を表1に示す。

【0046】尚、得られた硬化物について観察したところ、いずれも透明度が高く、柔軟性も良好であり、それらの点についての差異は認められなかった。

【0047】

【表1】

	硬 化 剤	ゲルタイム
実施例1	アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン	50分
実施例2	カルボヒドラジドジアセトンゾン	30分
比較例1	アジピン酸ジヒドラジド	18分
比較例2	カルボヒドラジド	15分

【0048】上記の硬化物に対する観察結果及び表1から、本発明の樹脂硬化剤が2塩基酸ジヒドラジドと同等の好ましい硬化特性を有すると共に、硬化時間が長く、製品充填工程において充填ノズルの目詰まり等の不都合

を起こさないことが判る。

【0049】実施例3~5

樹脂硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾンをを用い、硬化温度を表2に記載の通り変更する以外は、実施例1と同様に操作してゲルタイムを測定した。また、得られた硬化物について観察したところ、いずれも高透明度を有し、柔軟性も良好であり、それらの点についての差異は認められなかった。結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

	硬化温度	ゲルタイム
実施例3	150℃	30分
実施例4	130℃	35分
実施例5	90℃	60分

※【0051】実施例6~7

アセトアセチル化度6.0モル%、ケン化度99モル%のアセトアセチル化ポリビニルアルコールの10重量%水溶液100重量部に対し、表3に示す硬化剤0.1重量部を添加し、室温下に攪拌混合し、ゲルタイムを測定した。結果を表3に示す。

【0052】比較例3~4

硬化剤をアジピン酸ジヒドラジド又はカルボヒドラジドとする以外は、実施例6~7と同様に操作してゲルタイムを測定した。結果を表3に示す。

【0053】また、得られた硬化物について観察したところ、いずれも高透明度を有し、柔軟性も良好であり、それらの点についての差異は認められなかった。

40 【0054】

【表3】

11

	硬 化 剤	ゲルタイム
実施例 6	アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン	25分
実施例 7	カルボヒドラジドジアセトンゾン	22分
比較例 3	アジピン酸ジヒドラジド	6分
比較例 4	カルボヒドラジド	3分

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 101/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C08L 101/00

技術表示箇所

(72)発明者 前川 司
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内